

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-102787

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) IntCl.⁸

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

A

C 0 9 K 11/00

C 0 9 K 11/00

Z

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-264103

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月29日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 植田 秀昭

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 古川 慶一

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 寺阪 佳久

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 発光強度が大きく、繰り返し使用しても安定した性能を発揮する有機エレクトロルミネセンス素子を提供すること。

【解決手段】 少なくとも陽極、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、電子注入層がフッ化リチウムの薄膜よりなり、その膜厚が0.1～0.4nmであることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも陽極、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、電子注入層がフッ化リチウムの薄膜よりなり、その膜厚が0.1～0.4 nmであることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項2】 電子注入層の膜厚が0.2～0.4 nmであることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項3】 発光層に色素がドーブされていることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネセンス素子は、電気信号に応じて発光しかつ発光物質として有機化合物を用いて構成された素子である。有機エレクトロルミネセンス素子は、基本的には有機発光層および該層をはさんだ一対の対向電極より構成されている。発光は電極の一方から電子が注入され、もう一方の電極から正孔が注入されることにより、発光層中の発光体がより高いエネルギー準位に励起され、励起された発光体が元の基底状態に戻る際に、その余分なエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】そして、発光効率を上げるために、上記基本的構成に加え、正孔を注入する電極にはさらに正孔注入層を設けたり、電子を注入する電極には電子輸送層を設けたりする構成が取られている。

【0004】有機エレクトロルミネセンス素子の例としては、発光体として単結晶アントラセンなどが用いられたものが、合衆国特許第3539325号明細書に記載されている。また、特開昭59-194393号公報には正孔注入層と有機発光体層を組み合わせたものが提案されている。特開昭63-295695号公報には有機質正孔注入輸送層、有機質電子注入輸送層を組み合わせたものが提案されている。

【0005】これら積層構造の電界発光素子は、有機蛍光体と電荷輸送性の有機物（電荷輸送材）及び電極を積層した構造となっており、それぞれの電極より注入された正孔と電子が電荷輸送材中を移動して、それらが再結合することによって発光する。有機蛍光体としては、8-キノリノールアルミニウム錯体やクマリン化合物など蛍光を発する有機色素などが用いられている。また、電荷輸送材としては、例えばN、N'-ジ(m-トリル)N、N'-ジフェニルベンジジンや、1,1-ビス

[N、N-ジ(p-トリル)アミノフェニル]シクロヘキサンといったジアミノ化合物や、4-(N、N-ジフ

エニル)アミノベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン化合物等があげられる。さらに、銅フタロシアンインのようなポルフィリン化合物も提案されている。

【0006】ところで、有機エレクトロルミネセンス装置は、高い発光特性を有しているが、発光時の安定性や保存安定性の点で充分ではなく、実用化には至っていない。素子の発光時の安定性、保存安定性における問題点の一つとして、電荷輸送材の安定性が指摘されている。電界発光素子の有機物で形成される層は百～数百ナノメートルと非常に薄く、単位厚さ当りに加えられる電圧は非常に高い。また、発光や通電による発熱もあり、従って電荷輸送材には電氣的、熱的あるいは化学的な安定性が要求される。

【0007】Appl. Phys. Lett. 70(2), 152-154にはフッ化リチウムを電子注入層に用いた有機エレクトロルミネセンス素子が提案されているが、その厚みは0.5～1 nmがよいと報告されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、発光強度が大きく、繰り返し使用しても安定した性能を発揮する有機エレクトロルミネセンス素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも陽極、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、電子注入層がフッ化リチウムの薄膜よりなり、その厚さが0.1～0.4 nmであることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

【0010】本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は電極間に少なくとも発光層および電子注入層から構成されている。本発明は、有機エレクトロルミネセンス素子の電子注入層にフッ化リチウムを使用し、その厚さが0.1～0.4 nmであることを基本的な特徴にしている。以下、さらに図1を参照しながら本発明を説明する。図1は本発明が適用可能な有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例を示している。図中、(1)は陽極であり、その上に、正孔注入輸送層(2)と有機発光層(3)、電子注入層(4)および陰極(5)が順次積層されている。

【0011】有機エレクトロルミネセンス素子の陽極(1)として使用される導電性物質としては4 eVよりも大きい仕事関数をもつものがよく、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、タングステン、銀、錫、金などおよびそれらの合金、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどの導電性金属化合物が用いられる。

【0012】陰極(5)を形成する金属としてはアルミニウム、銀や、4 eVよりも小さい仕事関数を持つも

(3)

3

の、例えば、マグネシウム、カルシウム、チタニウム、イットリウムリチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガンおよびそれらの合金が用いられる。

【0013】有機エレクトロルミネセンス素子においては、発光が見られるように、少なくとも陽極(1)あるいは陰極(5)は透明電極にする必要がある。この際、陰極に透明電極を使用すると、透明性が損なわれやすいので、陽極を透明電極にすることが好ましい。

【0014】透明電極を形成する場合、透明基板上に、上記したような導電性物質を用い、蒸着、スパッタリング等の手段やゾルゲル法あるいは樹脂等に分散させて塗布する等の手段を用いて所望の透光性と導電性が確保されるように形成すればよい。

【0015】透明基板としては、適度の強度を有し、有機エレクトロルミネセンス素子の作製時、蒸着等による熱に悪影響を受けず、透明なものであれば特に限定されないが、係るものを例示すると、ガラス基板、透明な樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン等を使用することも可能である。ガラス基板上に透明電極が形成されたものとしてはITO、NESA等の市販品が知られているがこれらを使用してもよい。

【0016】図1においては、上記した陽極(1)上に正孔注入輸送層(2)が形成された構成をしている。正孔注入輸送層(2)は、化合物を蒸着して形成してもよいし、該化合物を溶解した溶液や適当な樹脂とともに溶解した液をディップコートやスピンコートして形成してもよい。

【0017】正孔注入輸送層(2)を蒸着法で形成する場合、その厚さは、通常1~200nm好ましくは5~100nmであり、塗布法で形成する場合は、5~500nm程度に形成すればよい。形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしやすくなり有機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短くなる。

【0018】正孔注入輸送層(2)に用いられる正孔注入輸送材としては、公知のものが使用可能で、例えばN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(2-ナフチル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-テトラ(4-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-テトラ(4-メチルフェ

4

ニル)-1,1'-ビス(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビス(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミン、N,N'-ビス(N-カルバゾリル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、4,4',4''-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン、N,N',N''-トリフェニル-N,N',N''-トリス(3-メチルフェニル)-1,3,5-トリ(4-アミノフェニル)ベンゼン、4,4',4''-トリス[N,N',N''-トリフェニル-N,N',N''-トリス(3-メチルフェニル)]トリフェニルアミンなどを挙げることができる。これらのものは2種以上を混合して使用してもよい。

【0019】有機発光層(3)に用いられる有機発光体としては、公知のものを使用可能で、例えばエピドリジン、2,5-ビス[5,7-ジ-*tert*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2,2'-(1,4-フェニレンジビニレン)ビスベンゾチアゾール、2,2'-(4,4'-ビフェニレン)ビスベンゾチアゾール、5-メチル-2-{2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル}ベンゾオキサゾール、2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ペリノン、1,4-ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、2-(4-ビフェニル)-6-フェニルベンゾオキサゾール、アルミニウムトリスオキシシ、マグネシウムビスオキシシ、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキサライド、インジウムトリスオキシシ、アルミニウムトリス(5-メチルオキシシ)、リチウムオキシシ、ガリウムトリスオキシシ、カルシウムビス(5-クロロオキシシ)、ポリ亜鉛-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノリル)メタン、ジリチウムエピンドリジオン、亜鉛ビスオキシシ、1,2-フタロペリノン、1,2-ナフタロペリノンなどを挙げることができる。

【0020】また、一般的な蛍光染料、例えば蛍光クマリン染料、蛍光ペリレン染料、蛍光ピラン染料、蛍光チオピラン染料、蛍光ポリメチン染料、蛍光メシアニン染料、蛍光イミダゾール染料等も、使用できる。このうち、特に、好ましいものとしては、キレート化オキシノイド化合物が挙げられる。

【0021】有機発光層(3)は上記した発光物質の単層構成でもよいし、発光の色、発光の強度等の特性を調整するために、多層構成としてもよい。また、2種以上の発光物質を混合したり発光層に他の発光物質をドーピングしてもよい。

【0022】蒸着法で形成する場合、その厚さは、通常1~200nm、好ましくは1~100nmであり、塗

(4)

5

布法で形成する場合は、5～500nm程度に形成すればよい。形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしやすくなり有機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短くなる。

【0023】次に、有機発光層(3)の上に、前記したフッ化リチウムの電子注入層(4)を形成する。電子注入層は真空蒸着法で形成され、その厚さは、0.1nm～0.4nmである。形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると均一に成膜することがむづかしく欠陥を生じやすくなり、発光効率も悪くなり有機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短くなる。

【0024】フッ化リチウムは通常の抵抗過熱法やスパッタリング法、EB蒸着法、イオンプレーティング法、イオン化蒸着法等公知の色々な蒸着法で成膜することができる。

【0025】図2～図4に別の構成の有機エレクトロルミネセンス素子を示した。図2において、(1)は陽極であり、その上に、正孔注入輸送層(2)、有機発光層(3)、電子輸送層(6)および電子注入層(4)、陰極(5)が順次積層された構成をとっており、該電子注入層(4)にフッ化リチウムを含有する。

【0026】図3において、(1)は陽極であり、その上に、正孔注入層(7)と正孔輸送層(8)、有機発光層(3)、電子輸送層(6)、電子注入層(4)および陰極(5)が順次積層された構成をとっており、該電子注入層(4)にフッ化リチウムを含有する。

【0027】図4において、(1)は陽極であり、その上に、正孔注入層(7)、正孔輸送層(8)と有機発光層(3)、電子注入層(4)および陰極(5)、封止膜(9)が順次積層された構成をとっており、該電子注入層(4)にフッ化リチウムを含有する。

【0028】図2または図3に示したごとく有機発光層(3)と電子注入層(4)との間に電子輸送層(6)を形成する場合、その膜厚は1～200nm程度、好ましくは1～100nm程度になるように形成する。電子輸送層に使用される電子輸送材料としては、公知のものが使用可能で、例えばオキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、キレート化オキシノイド化合物等を挙げることができる。電子輸送層は、発光層と同様に、蒸着法や塗布法等の従来公知の方法により形成することができる。

【0029】上記した有機発光体物質が、電子輸送機能を有する場合は、該有機発光体物質を電子輸送層の電子輸送材料として用いてもよい。その場合、発光層にも同一の物質を使用し、ドーブした構成の発光層とすること

6

ができる。例えば電子輸送層をアルミニウムトリオキシシで形成することも可能で、この場合発光層はアルミニウムトリオキシシに発光体をドーブした層で構成することが好ましい。

【0030】図3、図4に示す有機エレクトロルミネセンス素子においては、図1の正孔注入輸送層を正孔注入層(7)と正孔輸送層(8)との2層に機能分離した構成を取っている。かかる正孔注入層(7)は公知の材料、例えば、フタロシアニン化合物、導電性高分子化合物、アリールアミン化合物等を使用し、蒸着等の手段により厚さ1～30nm程度に形成される。また、正孔輸送層(8)は公知の材料、例えば、ベンジジン化合物、アリールアミン化合物、スチリル化合物等を使用し、蒸着等の手段により厚さ10～200nm程度に形成される。

【0031】また図4に示したごとく封止層(9)を形成する場合、酸化珪素、酸化亜鉛、フッ化マグネシウム、酸化マグネシウム等の化合物を用い、真空蒸着法によって薄膜を形成することにより、厚さ5～1000nm程度に形成される。

【0032】陰極(5)と陽極(1)の1組の透明電極は、各電極にニクロム線、金線、銅線、白金線等の適当なリード線(10)を接続し、有機エレクトロルミネセンス素子は両電極に適当な電圧(Vs)を印加することにより発光する。

【0033】本発明は、電子注入層にフッ化リチウムを用いることで電子の注入性が向上し、またフッ化リチウムの膜を0.1～0.4nmと非常に薄くすることにより、電界強度を大きくすることで非常に電子の流れがスムーズになり、本発明の有機エレクトロルミネセンス装置を発光させるために必要な発光開始電圧は低くてよく、そのために安定して長時間の発光を可能ならしめていると考えられる。なお、電子注入層など上記各層の膜厚は水晶発振式膜厚計を用いて測定することができる。

【0034】本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は、各種の表示装置、あるいはディスプレイ装置等に適用可能である。

【0035】以下に実施例を記載し本発明を説明する。なお、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、下記実施例は、使用される発光物質、発光補助材料、電荷輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法に限定する意図のものではない。

【0036】実施例1
インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミンを蒸着し、厚さ60nmの薄膜を形成した。

【0037】その上に有機発光層として、アルミニウムトリオキシシを蒸着し60nmの厚さになるように薄膜を形成した。その上に電子注入層としてフッ化リチウ

(5)

7

ムを抵抗過熱による真空蒸着法にて0.3nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0038】次に、陰極としてアルミニウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0039】実施例2～4

実施例1において、電子注入層としてフッ化リチウムの膜厚を以下のように代えること以外は実施例1と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

実施例2：0.2nm

実施例3：0.1nm

実施例4：0.4nm

【0040】比較例1～4

実施例1において、電子注入層としてフッ化リチウムの膜厚を以下のように代えること以外は実施例1と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

比較例1：0.5nm

比較例2：0.8nm

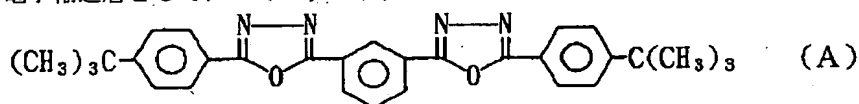
比較例3：1.0nm

比較例4：0nm（電子注入層なし）

【0041】実施例5

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入層として、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンを蒸着し、厚さ55nmの薄膜を形成した。その上に有機発光層として、アルミニウムトリオキシシにルブレンを5重量%ドーピングさせたものを共蒸着し10nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0042】次に、電子輸送層としてアルミニウムトリ



を蒸着し、30nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0046】その上に電子注入層としてフッ化リチウムを抵抗過熱による真空蒸着法にて0.3nmの厚さになるように薄膜を形成した。最後に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0047】評価

実施例1～9および比較例1～4で得られた有機エレクトロルミネセンス素子を、そのガラス電極を陽極とし

8

* スオキシシを蒸着により45nmの厚さになるように薄膜を形成した。その上に電子注入層としてフッ化リチウムを抵抗過熱による真空蒸着法にて0.35nmの厚さになるように薄膜を形成した。最後に陰極としてアルミニウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0043】実施例6～8

実施例5において、電子注入層としてフッ化リチウムの膜厚を以下のように代えること以外は実施例1と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

実施例6：0.25nm

実施例7：0.15nm

実施例8：0.4nm

【0044】実施例9

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入層として、4, 4', 4''-トリス[N, N', N''-トリフェニル-N, N', N''-トリス(3-メチルフェニル)]トリフェニルアミンを蒸着し、厚さ15nmの薄膜を形成した。次に、正孔注入層の上に、正孔輸送層としてN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビス(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミンを蒸着し、厚さ45nmの薄膜を形成した。その上に有機発光層として、亜鉛ビスオキシシにルブレンを5重量%ドーピングさせたものを共蒸着により30nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0045】次に、電子輸送層として下記のアキサジゾール化合物(A)：

【化1】

て、直流電圧を除々に電圧を印加した時に発光を開始する電圧(V)および、5Vの直流電圧をかけた時の発光輝度(cd/cm^2)、10Vの直流電圧をかけた時の発光輝度(cd/cm^2)を測定した。また、5mA/ cm^2 の電流密度で5時間作動させた時の初期出力の低下率(%) [5時間後の出力(mW/cm^2)/初期出力(mW/cm^2) $\times 100$]を求めた。測定結果を表1にまとめて示す。

【0048】

【表1】

(6)

9

10

	発光開始電圧 (V)	5 Vでの発光 輝度(cd/m ²)	10 Vでの発光 輝度(cd/m ²)	初期出力の低 下率(%)
実施例1	3.0	24	3113	94
実施例2	3.0	29	3180	91
実施例3	3.0	91	16400	87
実施例4	3.5	16	2352	90
比較例1	4.0	8	1396	85
比較例2	4.0	8	2061	82
比較例3	4.0	8	2912	78
比較例4	9.0	0	20	43
実施例5	3.0	75	12370	93
実施例6	3.0	126	21510	92
実施例7	3.0	167	31970	90
実施例8	3.0	58	6358	92
実施例9	2.5	95	15830	93

【0049】表1からわかるように、本実施例の有機エレクトロルミネセンス素子は低電位で発光を開始し、良好な発光輝度を示した。また、本実施例の有機エレクトロルミネセンス素子は出力低下が少なく、寿命の長い安定な発光を観測することができた。

【0050】

【発明の効果】本発明により、有機エレクトロルミネセンス素子の電子注入層に特定の化合物を含有させることにより発光強度が大きく発光開始電圧が低い耐久性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。

【図2】 本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。

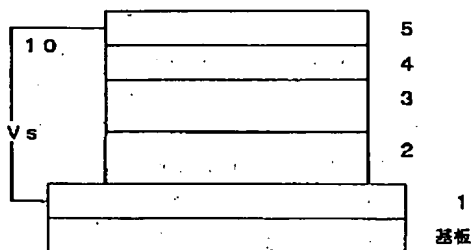
【図3】 本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。

【図4】 本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。

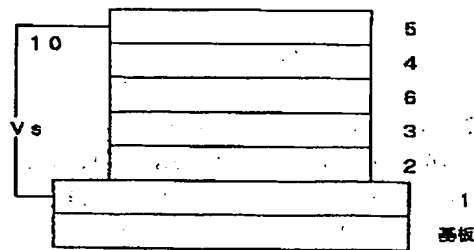
【符号の説明】

1：陽極、2：正孔注入輸送層、3：有機発光層、4：電子注入層、5：陰極、6：電子輸送層、7：正孔注入層、8：正孔輸送層、9：封止層、10：リード線

【図1】

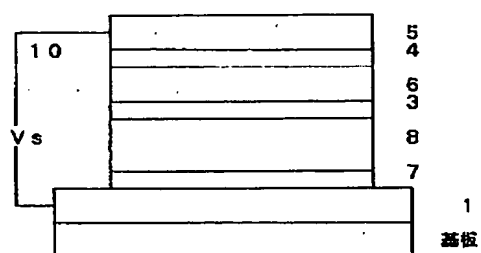


【図2】

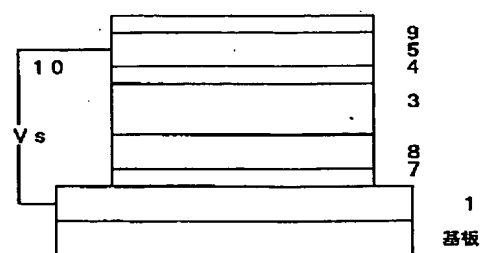


(7)

【図3】



【図4】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-102787

(43)Date of publication of application : 13.04.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

C09K 11/00

H05B 33/14

(21)Application number : 09-264103

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1997

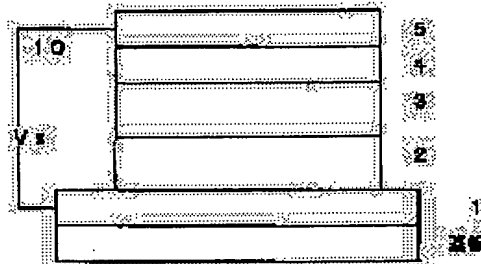
(72)Inventor : UEDA HIDEAKI
FURUKAWA KEIICHI
TERASAKA YOSHIHISA

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the luminous intensity and display stable performance, even after repeated uses by forming an electron injection layer of a thin film of lithium fluoride, and specifying its thickness.

SOLUTION: A hole injection transport layer 2, an organic luminous layer 3, an electron injection layer 4 and a negative electrode 5 are laminated in this order on a positive electrode 1. Lithium fluoride with a film thickness of 0.1-0.4 nm is used for the electron injection layer 4 so as to improve an electron injection property. The film of lithium fluoride is made very thin, so as to make the flow of electrons extremely smooth by increasing the electric field strength. Luminescence start voltage required to make an organic electroluminescence element luminous can therefore be made low, so as to obtain stable luminescence for many hours. Such an organic electroluminescence element can therefore be applied to various display devices.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic electroluminescence element characterized by the thickness being 0.1–0.4nm by an electron injection layer consisting of a thin film of lithium fluoride in the organic electroluminescence element which prepared an anode plate, a luminous layer, an electron injection layer, and cathode at least.

[Claim 2] The organic electroluminescence element according to claim 1 characterized by the thickness of an electron injection layer being 0.2–0.4nm.

[Claim 3] The organic electroluminescence element according to claim 1 characterized by coloring matter being doped by the luminous layer.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an organic electroluminescence element.

[0002]

[Description of the Prior Art] An organic electroluminescence element is a component which emitted light according to the electrical signal, and was constituted, using an organic compound as photogene. The organic electroluminescence element consists of counterelectrodes of the pair the organic luminous layer and this whose layer were pinched fundamentally. Luminescence is a phenomenon which emits the excessive energy as a light, in case the emitter which the emitter in a luminous layer was excited by the higher energy level, and was excited returns to the original ground state by pouring in an electron from one side of an electrode and pouring in an electron hole from another electrode.

[0003] And in order to gather luminous efficiency, the configuration which prepares a hole-injection layer in the electrode which pours in an electron hole further in addition to the above-mentioned fundamental configuration, or prepares an electronic transportation layer in the electrode which pours in an electron is taken.

[0004] As an example of an organic electroluminescence element, that for which the single crystal anthracene etc. was used as an emitter is indicated by the United States patent No. 3539325 specification. Moreover, what combined the hole-injection layer and the organic emitter layer is proposed by JP,59-194393,A. What combined the organic hole-injection transportation layer and the organic electron injection transportation layer is proposed by JP,63-295695,A.

[0005] It has structure which carried out the laminating of the organic substance (charge transportation material) and the electrode of an organic fluorescent substance and charge transportability, and the electron hole and electron which were poured in from each electrode move in the inside of charge transportation material, and the electroluminescence devices of these laminated structures emit light, when they recombine. As an organic fluorescent substance, the organic coloring matter which emits fluorescence, such as an eight-quinolinol aluminum complex and a coumarin compound, is used.

moreover — a charge — transportation — material — ***** — for example — N — N — ' — JI (m-tolyl) — N — N — ' — diphenyl — a benzidine — one — one — a screw — [— N — N — JI (p-tolyl) — aminophenyl —] — a cyclohexane — ** — having said — diamino — a compound — four — (N and N-diphenyl) — amino — a benzaldehyde — N — N — diphenyl — a hydrazone — a compound — etc. — raising — having . Furthermore, a porphyrin compound like a copper phthalocyanine is also proposed.

[0006] By the way, although organic electroluminescence equipment has the high luminescence property, it has not resulted in utilization rather than is enough in respect of the stability and preservation stability at the time of luminescence. The stability of charge transportation material is pointed out as one of the troubles in the stability at the time of luminescence of a component, and preservation stability. The layer formed with the organic substance of electroluminescence devices is very as thin as 100 — 100nm of numbers, and the electrical potential difference applied to per unit thickness is very high. Moreover, there is also generation of heat by luminescence or energization, therefore electric, thermal, or chemical stability is required of charge transportation material.

[0007] Although Appl.Phys.Lett.70(2) and the organic electroluminescence element which used lithium fluoride for the electron injection layer 152-154 are proposed, it is reported that 0.5-1nm of the thickness is good.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place which this invention was made in view of the above situations, and is made into the purpose is to offer the organic electroluminescence element which demonstrates the engine performance stabilized even if luminescence reinforcement was large and used it repeatedly.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In the organic electroluminescence element which prepared an anode plate, a luminous layer, an electron injection layer, and cathode at least, an electron injection layer consists of a thin film of lithium fluoride, and this invention relates to the organic electroluminescence element characterized by the thickness being 0.1-0.4nm.

[0010] The organic electroluminescence element of this invention is constituted at least from a luminous layer and an electron injection layer by inter-electrode. This invention uses lithium fluoride for the electron injection layer of an organic electroluminescence element, and makes it the fundamental description for the thickness to be 0.1-0.4nm. Hereafter, this invention is explained, referring to drawing 1 further. Drawing 1 shows the example of 1 configuration of the organic electroluminescence element which can apply this invention. Among drawing, (1) is an anode plate and the laminating of a hole-injection transportation layer (2), an organic luminous layer (3) and an electron injection layer (4), and the cathode (5) is carried out one by one on it.

[0011] A thing with the larger work function as conductive matter used as an anode plate (1) of an organic electroluminescence element than 4eV is good, and conductive metallic compounds, such as those alloys, such as carbon, aluminum, vanadium, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, a tungsten, silver, tin, and gold, and tin oxide, indium oxide, antimony oxide, a zinc oxide, and a zirconium dioxide, are used.

[0012] As a metal which forms cathode (5), aluminum, silver, a thing with a work function smaller than 4eV, for example, magnesium, calcium, titanium, an yttrium lithium and a gadolinium, an ytterbium, a ruthenium, manganese, and those alloys are used.

[0013] In an organic electroluminescence element, it is necessary to use an anode plate (1) or cathode (5) at least as a transparent electrode so that luminescence may be seen. Under the present circumstances, if a transparent electrode is used for cathode, since transparency will be easy to be spoiled, it is desirable to use an anode plate as a transparent electrode.

[0014] What is necessary is just to form so that desired translucency and conductivity may be secured using the means of distributing means, a sol gel process or resin, such as vacuum evaporation and sputtering, etc., and applying on a transparency substrate using conductive matter which was described above when forming a transparent electrode.

[0015] As a transparency substrate, it has moderate reinforcement, and a bad influence is not received in the heat by vacuum evaporation etc. at the time of production of an organic electroluminescence element, especially if transparent, it will not be limited, but if what starting is illustrated, it is also possible to use a glass substrate, transparent resin, for example, polyethylene, polypropylene, polyether sulphone, a polyether ether ketone, etc. These may be used although commercial items, such as ITO and NESA, are known as that by which the transparent electrode was formed on the glass substrate.

[0016] In drawing 1, the configuration in which the hole-injection transportation layer (2) was formed on the above-mentioned anode plate (1) is carried out. the liquid which dissolved with the solution which the hole-injection transportation layer (2) could vapor-deposit and form the compound, and dissolved this compound, and suitable resin — a DIP coat — a spin coat may be carried out and you may form.

[0017] What is necessary is for 1-200nm of the thickness to be usually 5-100nm preferably, when forming a hole-injection transportation layer (2) with vacuum deposition, and just to form in about 5-500nm, when forming by the applying method. It is necessary to make high applied voltage for making light emit, so that the thickness to form is thick, and luminous efficiency tends to cause degradation of

an organic electroluminescence element bad. Moreover, if thickness becomes thin, although luminous efficiency becomes good, it will become easy to *****, and the life of an organic electroluminescence element will become short.

[0018] As hole-injection transportation material used for a hole-injection transportation layer (2) a well-known thing — usable — for example, N and N' — diphenyl-N and N' — the — screw (3-methylphenyl) —1 and 1' — diphenyl —4 and 4' — diamine — N and N' — diphenyl-N and N' — the — screw (4-methylphenyl) —1 and 1' — diphenyl —4 and 4' — diamine — N and N' — diphenyl-N and N' — the — screw (1-naphthyl) —1 and 1' — diphenyl —4 and 4' — diamine — N and N' — diphenyl-N and N' — the — screw (2-naphthyl) —1 and 1' — diphenyl —4 and 4' — diamine — N, the N'-tetrapod (4-methylphenyl) —1, 1'-diphenyl —4, 4'-diamine, N, the N'-tetrapod (4-methylphenyl) —1, the 1'-screw (3-methylphenyl) —4, 4'-diamine, N and N' — diphenyl-N and N' — the — screw (3-methylphenyl) —1 and 1' — the — screw (3-methylphenyl) —4 and 4' — diamine — N, the N'-screw (N-carbazolyl) —1, 1'-diphenyl —4, 4'-diamine, 4, 4', a 4''-tris (N-carbazolyl) triphenylamine, N, N', N'' — triphenyl-N, N', N''-tris (3-methylphenyl) — 1, 3, 5-Tori (4-aminophenyl) benzene, four — four — ' — four — '' — tris — [— N — N — ' — N — '' — triphenyl — N — N — ' — N — '' — tris (3-methylphenyl) —] — a triphenylamine — etc. — it can mention . ** et al. — ** — a thing may mix and use two or more sorts.

[0019] As an organic emitter used for an organic luminous layer (3) Are usable in a well-known thing. For example, an EPIDO lysine, 2, 5-screw [5 and 7-G t-pentyl-2-benzoxazolyl] thiophene, 2 and 2'-(1, 4-phenylene divinylene) bis-benzothiazole, 2 and 2'-(4 and 4'-biphenylene) bis-benzothiazole, 5-methyl-2-[2-[4-(5-methyl-2-benzoxazolyl) phenyl] vinyl] benzo oxazole, 2, 5-screw (5-methyl-2-benzoxazolyl) thiophene, An anthracene, naphthalene, a phenanthrene, a pyrene, a chrysene, perylene, Peri non, 1, 4-diphenyl butadiene, a tetra-phenyl butadiene, A coumarin, an acridine, a stilbene, 2-(4-biphenyl)-6-phenylbenzo oxazole, An aluminum tris oxine, a magnesium bis-oxine, screw (benzo-8-quinolinol) zinc, Screw (2-methyl-8-kino RINORARUTO) aluminum oxide, An indium tris oxine, aluminum tris (5-methyl oxine), A lithium oxine, a gallium tris oxine, a calcium screw (5-chloro oxine), Pori zinc-screw (8-hydroxy-5-KINORI noryl) methane, dilithium EPINDORI dione, zinc bis-oxine, 1, and 2-phthaloperi non, 1 and 2-naphthaloperi non etc. can be mentioned.

[0020] Moreover, a general fluorescence color, for example, a fluorescence coumarin color, a fluorescence perylene color, a fluorescence pyran color, a fluorescence thiopyran color, fluorescence Pori methine dye, a fluorescence MESHIANIN color, a fluorescence imidazole color, etc. can be used. Among these, as a desirable thing, a chelation oxy-NOIDO compound is mentioned especially.

[0021] The monolayer configuration of the above-mentioned photogene is sufficient as an organic luminous layer (3), and in order to adjust properties, such as a color of luminescence, and reinforcement of luminescence, it is good also as a multilayer configuration. Moreover, two or more sorts of photogene may be mixed, or other photogene may be doped to a luminous layer.

[0022] What is necessary is for 1-200nm of the thickness to be usually 1-100nm preferably, when forming with vacuum deposition, and just to form it in about 5-500nm, when forming by the applying method. It is necessary to make high applied voltage for making light emit, so that the thickness to form is thick, and luminous efficiency tends to cause degradation of an organic electroluminescence element bad. Moreover, if thickness becomes thin, although luminous efficiency becomes good, it will become easy to *****, and the life of an organic electroluminescence element will become short.

[0023] Next, the electron injection layer (4) of the above mentioned lithium fluoride is formed on an organic luminous layer (3). An electron injection layer is formed with a vacuum deposition method, and the thickness is 0.1nm - 0.4nm. It is necessary to make high applied voltage for making light emit, so that the thickness to form is thick, and luminous efficiency tends to cause degradation of an organic electroluminescence element bad. Moreover, if thickness becomes thin, it becomes easy to produce a defect difficultly to form membranes to homogeneity, luminous efficiency will also worsen and the life of an organic electroluminescence element will become short.

[0024] Lithium fluoride can be formed with well-known various vacuum deposition, such as the usual resistance overheating method and the usual sputtering method, EB vacuum deposition, the ion plating

method, and ionization vacuum deposition.

[0025] The organic electroluminescence element of another configuration was shown in drawing 2 - drawing 4 . In drawing 2 , (1) is an anode plate, has taken the configuration to which the laminating of a hole-injection transportation layer (2), an organic luminous layer (3), an electronic transportation layer (6) and an electron injection layer (4), and the cathode (5) was carried out one by one on it, and contains lithium fluoride in this electron injection layer (4).

[0026] In drawing 3 , (1) is an anode plate, has taken the configuration to which the laminating of a hole-injection layer (7), an electron hole transportation layer (8), an organic luminous layer (3), an electronic transportation layer (6), an electron injection layer (4), and the cathode (5) was carried out one by one on it, and contains lithium fluoride in this electron injection layer (4).

[0027] In drawing 4 , (1) is an anode plate, has taken the configuration to which the laminating of a hole-injection layer (7), an electron hole transportation layer (8), an organic luminous layer (3) and an electron injection layer (4) and cathode (5), and the closure film (9) was carried out one by one on it, and contains lithium fluoride in this electron injection layer (4).

[0028] As shown in drawing 2 or drawing 3 , when forming an electronic transportation layer (6) between an organic luminous layer (3) and an electron injection layer (4), about 1-200nm of the thickness is preferably formed so that it may be set to about 1-100nm. As an electronic transportation ingredient used for an electronic transportation layer, a well-known thing is usable, for example, can mention an OKISA diazole derivative, a thiadiazole derivative, a chelation oxy-NOIDO compound, etc. An electronic transportation layer can be formed by the approach that vacuum deposition, the applying method, etc. are conventionally well-known, like a luminous layer.

[0029] When the above-mentioned organic emitter matter has an electronic transportation function, this organic emitter matter may be used as an electronic transportation ingredient of an electronic transportation layer. In that case, it can consider as the luminous layer of a configuration of having used and doped the same matter also to the luminous layer. For example, it is also possible to form an electronic transportation layer by the aluminum tris oxine, and it is desirable to constitute a luminous layer from a layer which doped the emitter to the aluminum tris oxine in this case.

[0030] In the organic electroluminescence element shown in drawing 3 and drawing 4 , the configuration which carried out functional separation of the hole-injection transportation layer of drawing 1 two-layer [of a hole-injection layer (7) and an electron hole transportation layer (8)] is taken. This hole-injection layer (7) uses a well-known ingredient, for example, a phthalocyanine compound, a conductive polymer compound, an arylamine compound, etc., and is formed in about 1-30nm in thickness by means, such as vacuum evaporation. Moreover, an electron hole transportation layer (8) uses a well-known ingredient, for example, a benzidine compound, an arylamine compound, a styryl compound, etc., and is formed in about 10-200nm in thickness by means, such as vacuum evaporation.

[0031] Moreover, as shown in drawing 4 , when forming a closure layer (9), it is formed in about 5-1000nm in thickness by forming a thin film with a vacuum deposition method using compounds, such as oxidation silicon, a zinc oxide, magnesium fluoride, and a magnesium oxide.

[0032] 1 set of transparent electrodes of cathode (5) and an anode plate (1) connect suitable lead wire (10), such as a nichrome wire, a gold streak, copper wire, and a platinum wire, to each electrode, and an organic electroluminescence element emits light by impressing the suitable electrical potential difference (Vs) for two electrodes.

[0033] Luminescence starting potential required in order for electronic flow to become smooth very much by enlarging field strength by electronic impregnation nature's of this invention improving by using lithium fluoride for an electron injection layer, and making the film of lithium fluoride very thin with 0.1-0.4nm and to make the organic electroluminescence equipment of this invention emit light may be low, therefore it is stabilized and it is thought that luminescence of long duration is closed if . In addition, the thickness of above-mentioned each class, such as an electron injection layer, can be measured using the Xtal oscillation type thickness gage.

[0034] The organic electroluminescence element of this invention is applicable to various kinds of

indicating equipments or a display unit.

[0035] An example is indicated below and this invention is explained to it. In addition, the organic electroluminescence element of this invention attains improvement in luminous efficiency and luminescence brightness, and reinforcement, and the following example is not the thing of the intention limited to the component production approaches, such as the photogene used, a luminescence auxiliary material, a charge transportation ingredient, a sensitizer, resin, and an electrode material.

[0036] the substrate top of example 1 indium stannic-acid ghost covering glass — as a hole-injection transportation layer — N and N' — diphenyl-N and N' — the — screw (3-methylphenyl) —1 and 1' — diphenyl —4 and 4' — diamine was vapor-deposited and the thin film with a thickness of 60nm was formed.

[0037] The thin film was formed so that an aluminum tris oxine might be vapor-deposited as an organic luminous layer on it and it might become the thickness of 60nm. The thin film was formed so that it might become the thickness of 0.3nm with the vacuum deposition method according lithium fluoride to resistance overheating as an electron injection layer on it.

[0038] Next, the thin film was formed so that it might become the thickness of 200nm by vacuum evaporation about aluminum as cathode. Thus, the organic electroluminescence element was produced.

[0039] In two to example 4 example 1, the organic electroluminescence element was produced completely like the example 1 except replacing the thickness of lithium fluoride with as follows as an electron injection layer.

A 4:0.4 nm example 2:0.2nm example 3:0.1nm example [0040] In one to example of comparison 4 example 1, the organic electroluminescence element was produced completely like the example 1 except replacing the thickness of lithium fluoride with as follows as an electron injection layer.

4:0nm (with no electron injection layer) of examples of an example of example of example of comparison 1:0.5nm comparison 2:0.8nm comparison 3:1.0nm comparison

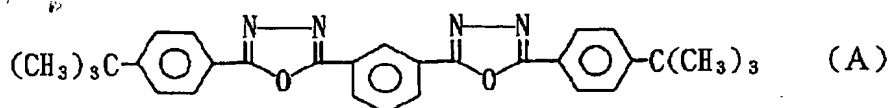
[0041] the substrate top of example 5 indium stannic-acid ghost covering glass — as a hole-injection transportation layer — N and N' — diphenyl-N and N' — the — screw (1-naphthyl) —1 and 1' — diphenyl — 4 and 4' — diamine was vapor-deposited and the thin film with a thickness of 55nm was formed. The thin film was formed so that vapor codeposition of the thing which moreover made the aluminum tris oxine dope rubrene 5% of the weight as an organic luminous layer might be carried out and it might become the thickness of 10nm.

[0042] Next, the thin film was formed so that it might become the thickness of 45nm by vacuum evaporation about an aluminum tris oxine as an electronic transportation layer. The thin film was formed so that it might become the thickness of 0.35nm with the vacuum deposition method according lithium fluoride to resistance overheating as an electron injection layer on it. The thin film was formed so that it might finally become the thickness of 200nm by vacuum evaporation about aluminum as cathode. Thus, the organic electroluminescence element was produced.

[0043] In six to example 8 example 5, the organic electroluminescence element was produced completely like the example 1 except replacing the thickness of lithium fluoride with as follows as an electron injection layer.

A 8:0.4 nm example 6:0.25nm example 7:0.15nm example [0044] an example — nine — an indium — a stannic acid — a ghost — covering — glass — a substrate — a top — a hole injection — a layer —
***** — four — four — ' — four — " — tris — [— N — N — ' — N — " — triphenyl — N — N — ' —
N — " — tris (3-methylphenyl) —] — a triphenylamine — vapor-depositing — a thin film with a thickness of 15nm — having formed . next, a hole-injection layer top — as an electron hole transportation layer — N and N' — diphenyl-N and N' — the — screw (4-methylphenyl) —1 and 1' — the — screw (3-methylphenyl) —4 and 4' — diamine was vapor-deposited and the thin film with a thickness of 45nm was formed. The thin film was formed so that it might become the thickness of 30nm by vapor codeposition about the thing which moreover made the zinc bis-oxine dope rubrene 5% of the weight as an organic luminous layer.

[0045] Next, the following OKISA diazole compound as an electronic transportation layer (A): [Formula 1]



It vapor-deposited, and the thin film was formed so that it might become the thickness of 30nm.

[0046] The thin film was formed so that it might become the thickness of 0.3nm with the vacuum deposition method according lithium fluoride to resistance overheating as an electron injection layer on it. Finally, the thin film was formed so that it might become the thickness of 200nm by vacuum evaporation about Mg and Ag of the atomic ratio of 10:1 as cathode. Thus, the organic electroluminescence element was produced.

[0047] When an electrical potential difference was impressed to **** for direct current voltage, having used the glass electrode as the anode plate for the organic electroluminescence element obtained in the evaluation examples 1-9 and the examples 1-4 of a comparison, the luminescence brightness (cd/cm²) when applying the luminescence brightness (cd/cm²) when applying the electrical potential difference (V) which starts luminescence, and the direct current voltage of 5V, and the direct current voltage of 10V was measured. moreover, the decreasing rate of the initial output at the time of making it operate with the current density of 5 mA/cm² for 5 hours — it asked for (% ([the output (mW/cm²) / initial output (mW/cm²) x100] of 5 hours after)). A measurement result is collectively shown in Table 1.

[0048]

[Table 1]

	発光開始電圧 (V)	5 Vでの発光 輝度(cd/m ²)	10Vでの発光 輝度(cd/m ²)	初期出力の低 下率(%)
実施例1	3.0	24	3113	94
実施例2	3.0	29	3180	91
実施例3	3.0	91	16400	87
実施例4	3.5	16	2352	90
比較例1	4.0	8	1396	85
比較例2	4.0	8	2061	82
比較例3	4.0	8	2912	78
比較例4	9.0	0	20	43
実施例5	3.0	75	12370	93
実施例6	3.0	126	21510	92
実施例7	3.0	167	31970	90
実施例8	3.0	58	6358	92
実施例9	2.5	95	15830	93

[0049] As shown in Table 1, the organic electroluminescence element of this example started luminescence by low voltage, and showed good luminescence brightness. Moreover, the organic electroluminescence element of this example had little loss of power, and stable long luminescence of a life was able to be observed.

[0050]

[Effect of the Invention] The organic electroluminescence element which was excellent in endurance with low luminescence starting potential with large luminescence reinforcement with this invention by making the electron injection layer of an organic electroluminescence element contain a specific compound can be obtained.

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The outline sectional view of the example of 1 configuration of the organic electroluminescence element of this invention.

[Drawing 2] The outline sectional view of the example of 1 configuration of the organic electroluminescence element of this invention.

[Drawing 3] The outline sectional view of the example of 1 configuration of the organic electroluminescence element of this invention.

[Drawing 4] The outline sectional view of the example of 1 configuration of the organic electroluminescence element of this invention.

[Description of Notations]

1: An anode plate, 2:hole-injection transportation layer, a 3:organic luminous layer, 4:electron injection layer, 5:cathode, a 6:electronic transportation layer, 7:hole-injection layer, 8:electron hole transportation layer, 9:closure layer, 10 : lead wire

[Translation done.]